

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭58-124777

⑰ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 D 301/32

識別記号

庁内整理番号  
7043-4C

⑱ 公開 昭和58年(1983)7月25日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑲ エピクロロヒドリンを含まないグリシジル基  
含有生成物の製造方法イランド・ワーウィック・セダ  
ー・ボンド・ドライブ39アパ  
ートメント12

⑳ 特 願 昭58-7210

㉑ 出 願 人 テバー・ガイギー・アクチエンゲ  
ゼルシヤフト

㉒ 出 願 昭58(1983)1月19日

優先権主張 ㉓ 1982年1月19日 ㉔ 米国(US)  
㉕ 340674スイス国バーゼル市クリベック  
ストラッセ141㉖ 発 明 者 イエル・サム・サリー  
アメリカ合衆国02886ロードア

㉗ 代 理 人 弁理士 野優英 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

エピクロロヒドリンを含まないグリシジル基  
含有生成物の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 残留エピクロロヒドリンおよび関連揮発成分を未反応過剰量に含有する、グリシジル基含有生成物を該生成物の容易な流動を許すに十分であるが該生成物の熱分解を起すには不十分な温度、60ないし250℃に加熱し、生成物を充填または蒸発ストリップャー中で60ないし250℃および133～666.5ミリバールで多段ストリップングに付して、該加熱生成物中のエピクロロヒドリンおよび関連揮発成分レベルを100ppmより少なくすることよりなる、残留エピクロロヒドリンおよび関連揮発成分を実質上含まないグリシジル基含有生成物の製造方法。

(2) エピクロロヒドリンおよび関連揮発成分のレベルを10ppmより低くする特許請求の範囲

第1項記載の方法。

(3) グリシジル基含有生成物を80ないし180℃に加熱し、そして80ないし180℃で多段ストリップングに付す特許請求の範囲第1項記載の方法。

(4) 多段ストリップングを8ミリバール以下の圧力で行なう特許請求の範囲第1項記載の方法。

(5) 加熱したグリシジル基含有生成物を多段ストリップング中に不活性ガスでバージする特許請求の範囲第1項記載の方法。

(6) 不活性ガスが窒素である特許請求の範囲第1項記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、熱に對しグリシジル生成物中の残留エピクロロヒドリンレベルを、不活性ガスによるバージを併用もしくは併用せず多段ストリップング等を使用して、ゼロないし数ppmの非常に低い許容レベルまで低下させる方法に関するものである。

特開昭58-124777(2)

エビクロロヒドリンは、グリシジル生成物、例えばエポキシ樹脂の製造における重要成分である。エビクロロヒドリンは発癌性も変われている。従って、グリシジル生成物のエビクロロヒドリン量を残留エビクロロヒドリンによるあらゆる障害を最少限に抑制するために、可能な限り低いレベルまで減少させることは、健康、安全および経済問題の上から緊急課題となっている。

グリシジル生成物からエビクロロヒドリンをストリッピングする従来方法には、蒸気ストリッピング、不活性ガスパーキングまたは落下フィルム蒸発(falling film evaporation)等がある。しかしながら、これらのいずれの方法も熱や加水分解に不安定な物質にとっては満足すべき方法ではない。蒸気ストリッピングは明らかに、水の存在下で高温に不安定な生成物には使用できない。ガスのパーキングまたは落下フィルム蒸発は、熱に不安定な生成物のエビクロロヒドリンレベルを、許容するには未だ高過ぎる

数百ppmに減少せしめるに過ぎない。

本発明の目的は、多量(典型的には1000ppmもしくはそれ以上)の残留エビクロロヒドリンおよび関連する揮発成分を未だ含有する、グリシジル基含有生成物を該生成物の容易な流動を許すに十分であるが該生成物の熱分解を起すには不十分な温度、60ないし250℃、好ましくは80ないし100℃に加熱し、生成物を充填塔または蒸発ストリッパー中で60ないし250℃、好ましくは80ないし100℃および1.53~4445ミリバール、好ましくは8ミリバール以下で多段ストリッピングに付して、該加熱生成物中のエビクロロヒドリンおよび関連揮発成分レベルを100ppmより少なく、好ましくは10ppmより少なく、しばしば実質的に0もしくは検出不可能レベルにすることよりなる、残留エビクロロヒドリンおよび関連揮発成分を実質上含まないグリシジル基含有生成物(例えばエポキシ樹脂)の新規方法を提供することである。

本発明の方法は、多段ストリッピング過程の

間に不活性ガスによるパーキングの併用を行なうことなく実施できる。しかしながら、多段ストリッピング過程の間に、残留エビクロロヒドリンおよび関連揮発成分を許容しうる低レベルまで除去することを容易ならしめるため、そのような不活性ガス好ましくは窒素ガスによるパーキングを採用することが、しばしば好ましい。事実、不活性ガスパーキングを用いるときは、同じ効果を得るため即ち、ストリッピング後の樹脂または生成物中の同程度の低エビクロロヒドリン量を得るために、不活性ガスパーキングを行なわない場合より本発明の方法で最良の結果を得るに要する温度は、30℃も低くなる。

本発明の方法は、遊離エビクロロヒドリンまたは関連揮発性成分を含むエポキシ樹脂もしくはグリシジル基含有生成物の任意のものに適用可能であるが、特に熱もしくは加水分解に不安定なグリシジル基含有エポキシ樹脂もしくは生成物の製造に有用である。

したがって、熱や加水分解に安定な2,2-ビ

ス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン、アラルダイト(ARALDITE)4010のようなエポキシ樹脂に対しても本発明の方法は適用できるが、本発明の方法はN,N,O-トリグリシジル-クレーアミノフェノール、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-メチレンジアニリン、トリグリシジルイソシアヌレートおよびN,N-ジグリシジル-5,5'-ジアルキルビダントイン(例えばジメチルビダントイン、メチルエチルビダントイン、エチルアミルビダントインおよびペンタメチレンビダントインのジグリシジル誘導体)のような熱および加水分解に安定性が小さい生成物について使用するとき特に有利である。

ストリッピング操作を行なう温度は、グリシジル基を含むエポキシ樹脂または生成物の安定性、エビクロロヒドリンがエポキシ樹脂または生成物に結合する強さ、および経済上の要求からの時間、エネルギー等を実質的に考慮することより規定される。温度と時間、樹脂または生成物がストリッパーを通過する速度(滞留時間)、

## 特開58-124777 (3)

窒素もしくは他の不活性パージガスの相対流速、および減圧（真空）度の間には明らかに関連がある。エビクロロヒドリンを除去すべきエポキシ樹脂またはグリシジル基含有生成物によって、不活性パージガスをも使用するときにはできる丈低い流速で、そして樹脂または生成物がストリッパーを通過する最大流速でしかもストリッピング後の樹脂または生成物に許容されるエビクロロヒドリンレベルに適合するような樹脂または生成物を生じるように使用する装置を円滑に操作しうるような減圧で樹脂または生成物の熱分解を極小とならしめる最低温度を使用することが望まれる。

多段ストリッパーのタイプは特定のものに限定されない。任意の充填塔または真空ストリッパーで多段ストリッピング能を有するものが本発明の方法に使用できる。

都合良く使用しうるストリッパーは、実施例5〜8で使用する理論段数26のアーティザン・インダストリーズ社 (Artisan Industries) 製

に入れた。

次に、フラスコおよびその内容物は、エポキシ樹脂またはグリシジル基含有生成物を容易に流動せしめるに十分であるが、熱分解を起すには不十分な温度に加熱した。この温度は充填カラム内の保持温度および加熱窒素パージガスの温度と同じである。加熱窒素パージガスをカラムに導きシステムを535ミリバールの負圧に置いた。グリシジル基を含む加熱生成物を真空供給により充填カラム内に流通させた。

ストリッピングされた生成物は作業時間および樹脂もしくは生成物の重量を測定して決定した流速で充填カラムの底から回収した。流速を所望レベルに調節するには、底部排出フラスコの流量バルブを用いた。

ストリッピングされたグリシジル基含有生成物は、このストリッピング工程の効率を調べるため、エビクロロヒドリン量を分析した。分析完了後、ストリッピングされたグリシジル基含有樹脂もしくは生成物は、エビクロロヒドリン

のコンティニユアス・ベキューム・ストリッパー (Continuous Vacuum Stripper) である。本発明の方法はこの特定のストリッパーに限定されず、実施例1〜4にかいては比較的初歩的な充填カラムを使用して良好な結果を得ている。

## 実施例1〜4

直径1.27cmのジャケット付充填カラムに細かいワイヤーメッシュを4572cmの高さまで充填した。このカラムに設けられたジャケットには、温度を調節したポリエチレングリコールを循環して、カラム内を所望温度に保持した。カラムは真空ゲージを有する真空源およびカラム底部に加熱窒素をパージガスとして導入する入口を有する。窒素は外部熱源によりカラム底部に加熱し、窒素ガスの流速は流量計および調節バルブによってモニターおよび調節する。

エビクロロヒドリンを2000mmを越えて有するグリシジル基含有生成物を、充填カラムの頂部に接続するサモウエッチ・コントロール・マントルを具備する底部排出フラスコ

を10mmより少なくするために必要とされる回数だけ、充填カラムに繰返し流通させた。

第1表に4種の異なる出発物質を用いたストリッピング実験における、エビクロロヒドリンレベルを10mmより少なくするために要するカラム通過回数を示す結果を示す。

特開昭58-124777(4)

第1表 エピクロロヒドリン濃度 (ppm) 別カラム通過回数

実施例		1	2	3	4
樹脂もしくは生成物*		A	B	C	D
温度(℃)		150	120	120	120
N <sub>2</sub> /樹脂(生成物)の比(g/g)		0.10	0.15	0.10	0.15
樹脂速度(g/分)		8.9	8.1	11.5	6.3
カラム通過回数	0	5176	2882	5800	2269
	1	1657	1548	1840	1025
	2	529	747	1270	502
	3	173	410	940	325
	4	95	262	515	250
	5	55	104	522	65
	6	28	53	581	79
	7	4	31	285	50
	8	0	18	240	40
	9		13	167	21
	10		9	93	31
	11			90	1
	12			58	
	13			42	
	14			30	
	15			17	
	16			6	

\*A=2,2-ビス(4-グリンジルオキシフェニル)プロパン  
 B=N,N-ジグリンジル-5,5-ペンタメチレンビザンチン  
 C=N,N,O-トリグリンジル-p-アミノフェノール  
 D=N,N,N',N'-テトラグリンジル-4,4'-メチレンジアニリン

トリッピングに付した。このストリッパーは、直径508mmおよび理論段数26を有する。

ストリッパーは最高ストリッパーの圧力および該ストリッパー中でストリッピングされる物質の滞留時間を1分より短かくして行なった。

多段ストリッピングの結果を第2表ないし第5表に示す。

エピクロロヒドリン量を許容レベルに低下せしめるための充填カラム通過回数は、グリンジル含有樹脂もしくは生成物の性質により異なる。

短かいカラムに多数回通過させることは、長いカラムに少数回通過させることと実質的に同じであることは明らかである。同様に、低い操作圧力(高真空)使用は高圧エピクロロヒドリンレベルの減少を助長するであろう。

樹脂と生成物との操作速度比は、カラムのあふれ防止のため第1表に記載したレベルに調節した。樹脂もしくは生成物のカラム内の滞留時間は流速によって異なるが、カラム1回通過より6日ないし90秒であった。

## 実施例5-8

実施例1-4の方法と基本的に同じ方法を使用して、エピクロロヒドリンを447ないし20950ppm含有する6種の物質をアーナイゼン・インダストリーズ社製の大型コンティニューアス・バキューム・ストリッパーを一回通過させる多段ス

第2表 2,2-ビス(4-グリンジルオキシフェニル)プロパンのストリッピング

実施例5	温度(℃)	樹脂速度(g/分)	N <sub>2</sub> /樹脂(重量比)	エピクロロヒドリン含有量(ppm)	
				原料樹脂	ストリッピング後の樹脂
A	122	4158	0	3100	140
B	124	4136	0.055	5000	96
C	124	4224	0.158	2900	12
D	122	2554	0.273	2200	1
E	137	8542	0	2800	18
F	137	3544	0.0625	2600	15
G	154	4620	0.145	2100	9
H	136	2596	0.25	1800	なし
I	149	5146	0	1800	9
J	150	5236	0.042	1800	なし
K	151	5170	0.125	1000	なし

\*ストリッピング後の樹脂中のエピクロロヒドリンは検出されな

特開2058-124777 (5)

第3表 N,N,O-トリグリシジル-p-アミノフェノールの  
ストリッピング

実施例6	温度(℃)	生成物速度 (kg/時間)	N <sub>2</sub> /生成物 (重量比)	エビクロロヒドリン	
				含有量(%)	ストリッピング後の生成物
a	107	2.610	0.25	8300	54
b	105	1.146	0.6	5300	57
c	106	802	0.75	5300	14
d	106	1.166	1.0	5300	10
e	121	5.126	0	5900	78
f	122	5.060	0.13	5500	25
g	121	5.432	0.19	5500	13
h	122	2.024	0.33	3405	7
i	121	10.12	0.65	3405	なし*
j	134	4.894	0	3300	29
k	136	4.906	0.045	5300	20
l	135	4.206	0.14	5300	7
m	135	5.586	0.19	5300	8
n	154	2.280	0.29	8600	1

第3表 つづき

実施例6	温度(℃)	生成物速度 (kg/時間)	N <sub>2</sub> /生成物 (重量比)	エビクロロヒドリン	
				含有量(%)	ストリッピング後の生成物
o	151	5.038	0	5300	4
p	151	4.230	0	5300	4
q	150	4.884	0.045	3300	2
r	151	4.554	0.048	3300	4
s	149	4.230	0.136	5500	なし*

\* ストリッピング後の生成物にエビクロロヒドリンは検出されない

第4表 N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジチレンジアミンの  
ストリッピング

実施例7	温度(℃)	生成物速度 (kg/時間)	N <sub>2</sub> /生成物 (重量比)	エビクロロヒドリン	
				含有量(%)	ストリッピング後の生成物
a	121	6.204	0	2900	750
b	122	5.214	0.125	2800	850
c	121	4.136	0.158	2700	870
d	122	5.564	0.188	2700	490
e	122	2.222	0.33	2600	340
f	121	12.10	0.345	2500	580
g	135	4.642	0	2400	410
h	135	4.862	0.136	2400	500
i	135	3.608	0.188	2400	390
j	135	1.166	0.6	2400	130
k	150	4.906	0	2400	220
l	150	4.208	0.048	2400	240
m	149	2.818	0.136	2300	210
n	150	1.202	0.375	2200	150

第4表 つづき

実施例7	温度(℃)	生成物速度 (kg/時間)	N <sub>2</sub> /生成物 (重量比)	エビクロロヒドリン	
				含有量(%)	ストリッピング後の生成物
o	162	5.412	0	2200	110
p	160	4.296	0.045	2100	110

表5 表 トリグリシリンイソシステレートのアクリル化

実施例	温度(℃)	生成物収量 (g/時間)	N <sub>2</sub> /生成物 (重量比)	原料生成物 中の生成物	含有量 (%)	アクリル化 後の生成物
a	126	1254	0	0	447	111
b	126	1494	0.11	0.11	447	183
c	135	4706	0.006	0.006	447	92
d	142	204	0	0	447	95
e	148	6160	0	0	447	25
f	145	1914	0	0	447	12
g	159	1282	0.144	0.144	447	7
h	152	1562	0.220	0.220	447	4
i	166	11044	0	0	20050	459
j	167	8844	0	0	20050	152
k	164	1216	0	0	20050	12
l	145	1320	0.130	0.130	20050	9
m	142	1116	0.294	0.294	20050	15
n	157	8250	0.042	0.042	20050	89
o	161	9504	0.045	0.045	20050	55

トリグリシリン化後の生成物中のエビクロロヒドリン量の減少によると考えられる。

同様に、実施例8hおよび8iのアクリル化生成物の分析は、アクリル化操作がアクリル化後の生成物の品質に影響していないことを示している。原料のトリグリシリンイソステレートおよびアクリル化生成物の性質は、後者の揮発成分が多量に低下して残留エビクロロヒドリンが除去されたことを示す以外は、実質的に同一であった。

特許出願人

デバ・ガイギー アタラエンゲルンシャフト

代理人 専 業 法 律 事務所



( 役 員 1 名 )

13440558-124777 (6)

N,N,N',N'-テトラグリシリン-4,4'-ジメチレンジエーテルについては、残留エビクロロヒドリンのアクリル化は困難であった。実施例7のnおよびoに示したとおり(表4)、エビクロロヒドリンレベルは150ppmおよび100ppm/生成物重量比0.375において2200ppmから150ppmに、そして162℃で不活性ガスバージングを行わないとき2200ppmから110ppmに減少した。第1表のデータは、さらに高い温度、より多い段数、より高い窒素比率もしくはこれらの適当な組合せで、残留エビクロロヒドリンを10ppmより少なくすることが出来ることを示している。

実施例4pおよび7oのアクリル化生成物の分析は、これらの熱感受性生成物は粘度および加水分解されうる塩素値を全く全ての主要成分から原料生成物に比べて変化していないことを示している。外観、水分量およびエポキシ値が実質上同一であるから、粘度(上昇)および加水分解されうる塩素値(低下)の変化は、ス